

35.C14833

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
KATSUHIKO TAKAHASHI, ET AL. ) Examiner: Not Assigned  
Application No.: 09/672,769 ) Group Art Unit: 2853  
Filed: September 29, 2000 )  
For: AQUEOUS INK COMPOSITION FOR ) January 17, 2001  
INK JET, INK CARTRIDGE, )  
RECORDING UNIT, INK JET )  
RECORDING APPARATUS, AND INK:  
JET RECORDING METHOD )



Box Missing Parts  
Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicants hereby claim priority under the International Convention and all rights to which they are entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese Priority Application:

JAPAN


11-280399

September 30, 1999.

A certified copy of the priority document is enclosed.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Attorney for Applicants  
Registration No. 30,938

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

JKD\cmv

CF014833 US/  
/mi

09/072, 769

日 本 国 特 許 庁 Katsuhiko Takahashi, et al.  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT 9-29-00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月30日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第280399号

出 願 人

Applicant (s):

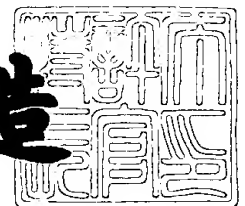
キヤノン株式会社



2000年10月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3086709

【書類名】 特許願

【整理番号】 4059018

【提出日】 平成11年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00  
B41J 02/01  
B41J 02/04  
B41M 05/00

【発明の名称】 インクジェット用インク組成物

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 高橋 勝彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 江口 岳夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 小笠原 幹史

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 朝木 則泰

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 倉林 豊

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】 100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703883

【プルーフの要否】 要

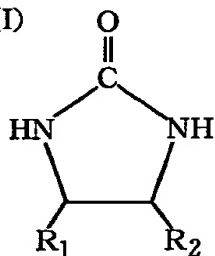
【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット用インク組成物

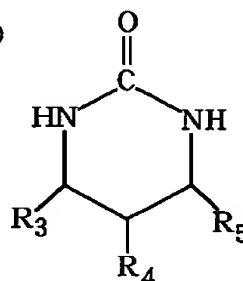
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 着色剤を内包する着色剤内包樹脂微粒子と顔料微粒子とを含有し、少なくとも一般式 (I) で表される化合物 (I)、若しくは一般式 (II) で表される化合物 (II) と多価アルコールとを含むことを特徴とする水性インクジェット用インク組成物。

一般式 (I)



一般式 (II)



(R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>は各々、独立して水素原子、CH<sub>3</sub>及びC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>のいずれかである)

【請求項 2】 着色剤内包樹脂微粒子がカチオン性親水基を有し、且つ、顔料微粒子が、カチオン性親水基を有するか或いは顔料微粒子がカチオン性親水基を有する分散剤で分散されている請求項 1 に記載のインクジェット用インク組成物。

【請求項 3】 顔料微粒子が、その表面に少なくとも 1 つの親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合している自己分散型カーボンブラックである請求項 1 又は 2 に記載のインクジェット用インク組成物。

【請求項 4】 着色剤内包樹脂微粒子が表面にカチオン性親水基を有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク組成物。

【請求項 5】 一般式 (I) で表される化合物が、エチレン尿素を 5 ~ 15 wt % 含むものである請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク組成物。

【請求項 6】 多価アルコールが、グリセリン、プロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ヘキシレングリコ

ールからなる群から選ばれる少なくとも1種類であり、且つ、該多価アルコールを0.1～10wt%含む請求項1～5のいずれか1項に記載のインクジェット用インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はインクジェット記録に適し、高品位な画像を与え、特に、インクジェット記録ヘッドからの間欠吐出安定性に優れ、インクジェットヘッドにおける吐出口面へのインクの増粘物の付着の発生が抑制されたインクジェット用インク組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方法は、インクを吐出させ、紙等の記録媒体にそのインクを付着させて記録を行うものである。例えば、特公昭61-59911号公報、特公昭61-59912号公報及び特公昭61-59914号公報等に関示されたインクジェット記録方式、即ち、吐出エネルギー供給手段として電気熱変換体を用い、熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることによりインクを吐出させる方式のインクジェット記録方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化を容易に実現することができ、高解像度及び高品位の画像を高速で記録することができる。かかる方式は、現在実用化されているインクジェット記録方法の主力の一つとなっている。

【0003】

ところで、このようなインクジェット記録方法に用いられるインクとしては、例えば、水溶性染料を色材とする水性インクが使用されている。このため、これにより形成された記録画像には、より一層の耐水性、そして普通紙上での耐ラインマーカ性（以下、単に耐マーカ性と呼ぶ）の向上が求められており、この分野においては、特に、記録画像の濃度や耐水性を改良する手段が現在までに多数提案されており、その一つに色材に顔料を使用し、水中に分散させて顔料分散インクとする技術がある。例えば、色材としてカーボンブラックを用いた顔料分

散系のインクは、高い画像濃度と優れた耐水性を備えた記録画像を与えることができる。しかし、このような記録画像では、特に普通紙上に形成した画像での耐擦過性や耐マーカー性において未だ改善の余地が残されている。

【0004】

更に、このような水不溶性色材や樹脂を含有する分散系のインクでは、インクジェットの吐出安定性に悪影響を及ぼす場合がある。特に、間欠吐出安定性に影響を及ぼす。間欠吐出不良とは、印字中に、あるノズルからインクを吐出させた後、そのノズルから一定時間（例えば、30秒程度）インクの吐出が行われなかった場合に、そのノズルから次の1滴目のインクを吐出させた場合に安定した吐出が行われず、印字が乱れてしまう現象のことである。

【0005】

更に、このような水不溶性色材や樹脂を含有する分散系のインクをインクジェットヘッドで使用する際のもう一つの課題として、インクの吐出口面にインクミスト等が付着し、長時間放置されるとインクの増粘物が吐出口面に付着し、それが原因となる、印字よれや吐出不良が発生してしまうという問題点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、高い画像濃度と優れた耐擦過性、耐水性、耐マーカー性を備えた画像を与え、且つ、インクジェット記録に用いたときの記録ヘッドからの間欠吐出安定性にも優れたインクを提供することにある。

更に、本発明が解決しようとするもう一つの課題は、インクジェットヘッドにおける吐出口面へのインクの増粘物の付着による印字よれ、吐出不良の発生を防ぐことのできるインクジェット用インクを提供することにある。

【0007】

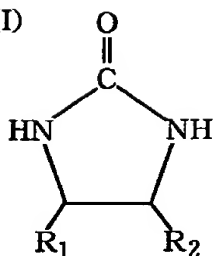
【課題を解決するための手段】

上記の目的は、下記の本発明によって達成される。即ち、本発明は、着色剤を内包する着色剤内包樹脂微粒子と顔料微粒子とを含有し、少なくとも一般式（I）で表される化合物（I）、若しくは一般式（II）で表される化合物（II）と多価アルコールとを含むことを特徴とする水性インクジェット用インク組成物であ

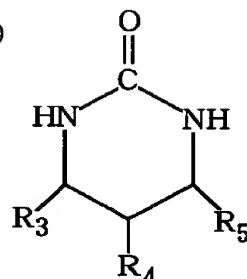


る。

一般式 (I)



一般式 (II)



( $R_1 \sim R_5$ は各々、独立して水素原子、 $CH_3$ 及び $C_2H_5$ のいずれかである)

【0008】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の好ましい実施の形態を挙げて、本発明を詳細に説明する。

本発明者らは、上記した従来技術の課題を解決すべく鋭意検討の結果、インクジェット用インク中に、上記一般式 (I) で表される化合物 (I)、若しくは一般式 (II) で表される化合物 (II) と多価アルコールとを含有させることで、高い画像濃度、優れた耐擦過性、耐水性、耐マーカ性といった画像特性を損なうことなく、インクジェット記録時に生じる間欠吐出不良の問題、及び、インクジェットヘッドにおける吐出口面へのインクの増粘物の付着の問題が解決されることを知見して本発明に至った。その理由は、以下のようであると考えている。

【0009】

一般的に、インクジェットヘッドにおける間欠吐出不良は、ノズルから水分が蒸発したときのインク粘度の上昇や、ノズル先端のインク液表面が膜化、固化することによって発生してしまうと考えられている。これに対し、本発明のインクは、一般式 (I) で表される化合物 (I)、若しくは一般式 (II) で表される化合物 (II) と多価アルコールとを含むことによって、この間欠吐出不良の原因と考えられるノズルから水分が蒸発したときのインク粘度の上昇や、ノズル先端のインクの液表面の膜化、固化の発生を有効に抑制できるため、優れた間欠吐出安定性が実現されたものと考えられる。

【0010】

又、本発明のインクにおいては、一般式 (I) で表される化合物 (I)、若し

くは一般式 (II) で表される化合物 (II) と多価アルコールとを含むことによって、インクの水分がいったん蒸発した後の増粘し、流動性のなくなった「蒸発インク」に、新たに蒸発していないインクが添加されると、その蒸発インクの流動性が元に戻り易い、つまり「蒸発インク」が再溶解し易いということがわかった。このことから、インクジェットヘッドにおける吐出口面へのインクの増粘物の付着が最小限に押さえられ、この結果、印字よれ、吐出不良の発生を有効に防いでいるものと考えられる。

## 【0011】

本発明のインクは、着色剤を内包する着色剤内包樹脂微粒子と顔料と、少なくとも一般式 (I) で表される化合物 (I)、若しくは一般式 (II) で表される化合物 (II) と、多価アルコールを含有していることを特徴とする。以下に、各々の構成材料を下記の (1) ~ (4) の順で説明する。

- (1) 着色剤内包樹脂微粒子
- (2) 顔料
- (3) 一般式 (I) で表される化合物 (I)、若しくは一般式 (II) で表される化合物 (II)
- (4) 多価アルコール

## 【0012】

- (1) 着色剤内包樹脂微粒子

先ず、着色剤を内包する樹脂について説明する。着色剤を内包する着色剤内包樹脂としては、例えば、着色剤を樹脂のマイクロカプセル内に閉じ込めた樹脂や、或いは、油性溶剤に溶解或いは分散させた染料や顔料等を水性媒体中に分散した樹脂エマルジョンが挙げられるが、特には、着色剤を閉じ込めてなるマイクロカプセル化樹脂を使用することが好ましい。

## 【0013】

即ち、例えば、油性染料、顔料等の疎水性着色剤を着色剤として用いた場合、マイクロカプセル化によって、これらの着色剤と樹脂の疎水性部分とが相互作用を及ぼし易いため、樹脂の疎水性部分は水系内に配向し難くなる傾向が出てくると推定される。その結果、この着色剤内包樹脂を含むインクジェット用インクを

インクジェットプリンタから吐出させたときにインクジェットヘッドの撥水処理されたノズル形成面への当該樹脂の付着、堆積が抑えられ、インクの長期間に亘る吐出安定性のより一層の向上に寄与するものと予測される。

## 【0014】

着色剤をマイクロカプセル化した樹脂とは、上記のような着色剤を油性の溶媒に溶解又は分散させた溶液を水中に乳化分散させ、更に、従来知られている適当な方法でマイクロカプセル化を行って得られる樹脂分散体のことである。

## 【0015】

この際に使用される着色剤としては、例えば、顔料、油溶性染料等の水に不溶の着色剤が好適に使用される。即ち、これらの水不溶性の着色剤は、着色剤をマイクロカプセル化した樹脂を製造し易いものである。具体的には、例えば、黒色（Bk）用顔料としては、カーボンブラック等が使用できる。ここでカーボンブラックは、例えば、ファーネス法、チャンネル法で製造されたカーボンブラックであって、一次粒子径が、 $15 \sim 40 \text{ nm}$ 、BET法による比表面積が $50 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が $40 \sim 150 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、揮発分が $0.5 \sim 10 \%$ 、pH値が $2 \sim 9$ 等の特性を有するものが好ましく用いられる。

## 【0016】

このような特性を有する市販品としては、例えば、No. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、No. 2200B（以上、三菱化学製）、RAVEN1255（以上、コロンビア製）、REGAL400R、REGAL330R、REGAL660R、MOGUL L（以上、キャボット製）、Color Black FW-1、Color Black FW18、Color Black S170、Color Black S150、Prntex 35、Printex U（以上、デグッサ製）等が挙げられる。

## 【0017】

又、油溶性染料としては、下記の如き染料が好ましく使用できる。

C. I. ソルベントイエロー 1、2、3、13、19、22、29、36、37、38、39、40、43、44、45、47、62、63、71、76、81

、85、86等。

C. I. ソルベントレッド8、27、35、36、37、38、39、40、58、60、65、69、81、86、89、91、92、97、99、100、109、118、119、122等。

C. I. ソルベントブルー14、24、26、34、37、38、39、42、43、45、48、52、53、55、59、67等。

C. I. ソルベントブラック3、5、7、8、14、17、19、20、22、24、26、27、28、29、43、45等。

又、従来公知の各種水溶性染料であっても、そのカウンターイオン（通常は、ナトリウム、カリウム、アンモニウムイオン）を有機アミン等で交換したものを使用することができる。

#### 【0018】

上記した種々の着色剤は、後述する顔料の色調を整え、或いは補うために、顔料と同様の色調を有するものを選択することが好ましい。それによって、記録画像の濃度をより一層向上させることができる。例えば、後に述べるように顔料にカーボンブラックを用いる場合には、樹脂に内包させる着色剤にもカーボンブラックを用いることが好ましい。又、樹脂に内包させる着色剤としては、上記に挙げたものの中から選択した2種以上の色材を利用してもよい。この場合、各々の着色剤を別個に樹脂に内包されてもよく、或いは各々の着色剤を共通の樹脂に内包して着色剤内包樹脂を作製してもよい。

#### 【0019】

次に、上記のような着色剤をマイクロカプセル化した態様の着色剤内包樹脂の作製方法について述べる。

まず、上記したような着色剤を油性溶媒に溶解又は分散させ、次いでその油性溶媒を水に乳化分散させる。この際の着色剤を溶解又は分散させた油性溶媒を水中に乳化分散させる方法としては、超音波による分散方法や各種分散機、攪拌機を用いる方法が挙げられる。この際、必要に応じて、各種乳化剤や分散剤、更には保護コロイド等の乳化又は分散助剤を用いることもできる。これらの乳化剤又は分散助剤としては、PVA、PVP、アラビアゴム等の高分子物質の他、アニ

オン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等を使用することができる。

#### 【0020】

上記乳化体のマイクロカプセル化方法としては、水不溶性の有機溶媒（油性溶剤）に着色剤と樹脂を溶解せしめた後、水系へ転相することによる転相乳化させる方法、有機相及び水相との界面で重合反応を起させてマイクロカプセル化せしめる界面重合法、有機相のみに壁を形成する素材を溶解又は存在せしめてマイクロカプセルを形成せしめる、所謂 *In-Situ* 重合法、ポリマーの水溶液の pH、温度、濃度等を変化させることによりポリマーの濃厚相を相分離させ、マイクロカプセルを形成せしめるコアセルベーション法等が挙げられる。マイクロカプセルを形成した後に、油性溶剤を除去する工程が追加される。上記のようにして得られる着色剤内包樹脂は、その平均粒子径が、 $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$  の範囲とすることが好ましく、更には、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲にあることが好ましい。

#### 【0021】

樹脂としては親水性基を有する親水性モノマーと疎水性基を有する疎水性モノマーとの共重合体及びその塩が挙げられる。アニオン性の親水基を有するモノマーとしては、一般的に、スルホン酸系モノマー、カルボン酸系モノマーが挙げられる。スルホン酸系モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸及びその塩、ビニルスルホン酸及びその塩等が挙げられる。カルボン酸系モノマーとしては、例えば、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体等が挙げられる。

#### 【0022】

疎水性モノマーとしては、例えば、スチレン、スチレン誘導体、ビニルトルエン、ビニルトルエン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、ブタジエン、ブタジエン誘導体、イソプレン、イソプレン誘導体、エチレン、エチレン誘導体、プロピレン、プロピレン誘導体、アクリル酸のアルキルエステル、メタクリル酸のアルキルエステル等が挙げられる。

## 【0023】

又、これらの親水性モノマーと疎水性モノマーとの共重合体の塩としては、例えば、アルカリ金属塩；アンモニウム塩、有機アンモニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、オキシニウム塩、スチボニウム塩、スタンニウム塩、ヨードニウム塩等のオニウム塩が挙げられるが、これらに限定されるものではない。又、上記共重合体及びその塩に、ポリオキシエチレン基、水酸基等を導入してもよし、又、アクリルアミド、アクリルアミド誘導体、ジメチルアミノエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、エトキシトリエチレンメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルアルコール及びアルキルエーテル等を適宜共重合させてもよい。

## 【0024】

## (2) 顔料

顔料としては従来公知の顔料、例えば、カーボンプラックや有機顔料が問題なく使用できる。そしてBkインクを調製する場合には、少なくとも一種の親水性基がカーボンプラックの表面に直接若しくは他の原子団を会して結合した自己分散型のカーボンプラックを用いることが好ましい。即ち、自己分散型カーボンプラックを用いた場合には、インク中に顔料を分散させるための分散剤を添加しないか、又は、その添加量を大幅に減らすことができる。分散剤としては、通常、従来より公知の水溶性ポリマー等が用いられているが、このようなポリマーは、インクジェット記録ヘッドのインク吐出面に析出し、インクの吐出安定性を低下させてしまうことがある。しかし、顔料として上記したような自己分散型カーボンプラックを用いることで、インク中のこのようなポリマーの含有量をゼロとし、或いは大幅に減らすことができる。その結果、インクジェット記録時の吐出安定性をより一層改善することができる。

## 【0025】

次に、本発明のインクに好適な自己分散型カーボンプラックについて詳述する。自己分散型カーボンプラックは、イオン性を有するものが好ましく、例えば、アニオン性に帯電したものを好適に用いることができる。アニオン性に帯電した

カーボンブラックとしては、カーボンブラックの表面に、例えば、以下に示したような親水性基を結合させたものが挙げられる。

【0026】

$-\text{COO}(\text{M}2)$ 、 $-\text{SO}_3(\text{M}2)$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}(\text{M}2)$ 及び $-\text{PO}_3(\text{M}2)_2$

(但し、上記式中、M2は水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わす。)

【0027】

これらの中でも特に、 $-\text{COO}(\text{M}2)$  や  $-\text{SO}_3(\text{M}2)$  をカーボンブラック表面に結合してアニオン性に帯電せしめたカーボンブラックは、インク中における自己分散性が良好なため、本発明に特に好適に用い得るものである。

【0028】

ところで、上記親水性基中「M2」として表したもののうち、アルカリ金属の具体例としては、例えば、Li、Na、K、Rb及びCs等が挙げられ、又、有機アンモニウムの具体例としては、例えば、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、モノヒドロキシメチルアミン、ジヒドロキシメチルアミン、トリヒドロキシメチルアミン、エタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウム等が挙げられる。

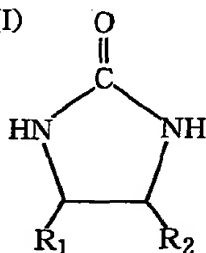
【0029】

アニオン性に帯電している自己分散型カーボンブラックの製造方法としては、例えば、カーボンブラックを次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法が挙げられ、この方法によって、カーボンブラック表面に $-\text{COONa}$ 基を化学結合させることができる。

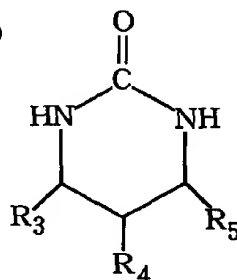
【0030】

(3) 下記の一般式(I)で表される化合物(I)、若しくは一般式(II)で表される化合物(II)

一般式 (I)



一般式 (II)



(R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>は各々、独立して水素原子、CH<sub>3</sub>及びC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>のいずれかである)

### 【0031】

上記一般式 (I) で表される化合物の代表例としては、エチレン尿素 (2-イミダゾリジノン)、ジメチルイミダゾリジノン、ジエチルイミダゾリジノンが挙げられる。上記一般式 (II) で表される化合物の代表例としては、プロピレン尿素が挙げられる。

### 【0032】

#### (4) 多価アルコール

多価アルコールとしては、ジオール類、トリオール類、グリコール類が挙げられるが、特に好ましいものは、プロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ヘキシレングリコールであり、この中から少なくとも1つ以上が使用される。

### 【0033】

本発明の別の態様のインクとしては、上記で説明した着色剤内包樹脂微粒子と顔料微粒子とが、着色剤内包樹脂微粒子がカチオン性親水基を有するものであって、且つ、顔料微粒子が、カチオン性親水基を有するか或いは顔料微粒子がカチオン性親水基を有する分散剤で分散されている態様のものが挙げられる。以下に、これらの構成材料を順に説明する。

#### (5) カチオン性親水基を有する着色剤内包樹脂微粒子

(6) (i) カチオン性親水基を有する顔料、(ii) 顔料微粒子がカチオン性親水基を有する分散剤で分散されている顔料分散体

### 【0034】

#### (5) カチオン性親水基を有する着色剤内包樹脂微粒子



かかる態様のインクでは、着色剤内包樹脂微粒子として、カチオン性親水基を有するものを使用する。先ず、着色剤内包樹脂微粒子としては、例えば、着色剤をマイクロカプセル化した樹脂、油性溶剤に分散又は溶解した染料或いは顔料をエマルジョン化し着色剤を内包する、カチオン性基を有する樹脂の水性分散体にしたものが挙げられるが、特には、着色剤をマイクロカプセル化した樹脂が好ましい。着色剤をマイクロカプセル化した樹脂とは、上記着色剤を油性の溶媒に溶解又は分散させ、これを水中で乳化分散し、更に従来知られている適当な方法でマイクロカプセル化を行なって得られる樹脂分散体のことである。着色剤としては、先に(1)で説明したものをを用いることが可能である。

【0035】

次に、上記着色剤内包樹脂として着色剤をマイクロカプセル化した樹脂の作成方法について述べる。

先ず、着色剤を油性溶媒に溶解又は分散させ、次いで、その着色剤を含有する油性溶媒を水に乳化分散させる。上記着色剤を溶解又は分散させた油性溶媒を水中に乳化分散させる方法としては、超音波による分散方法や、各種分散機、攪拌機を用いる方法が挙げられる。この際必要に応じて、各種乳化剤や分散剤、更には、保護コロイド等の乳化又は分散助剤を用いることもできる。これらの乳化剤又は分散助剤としては、PVA、PVP、アラビアゴム等の高分子物質の他、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等を使用することができる。

【0036】

上記乳化体のマイクロカプセル化方法としては、水不溶性の有機溶媒（油性溶剤）に着色剤と樹脂を溶解せしめた後、水系へ転相することによる転相乳化させる方法、有機相及び水相との界面で重合反応を起させてマイクロカプセル化せしめる界面重合法、有機相のみに壁を形成する素材を溶解又は存在せしめてマイクロカプセルを形成せしめる、所謂 *In-Situ* 重合法、ポリマーの水溶液のpH、温度、濃度等を変化させることによりポリマーの濃厚相を相分離させ、マイクロカプセルを形成せしめるコアセルベーション法等が挙げられる。マイクロカプセルを形成した後に油性溶剤を除去する工程が追加される。上記のようにして得られる着色剤内包樹脂の平均粒子径としては、 $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、好まし

くは 0.05 ~ 1  $\mu$ m の範囲にあることが好ましい。

【0037】

カチオン性親水性基を有する着色剤内包樹脂微粒子を得るためには、下記に挙げるようなカチオン性基を有するモノマーを用いて重合体及びその塩を合成すればよい。カチオン性基を有するモノマーとしては、例えば N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリレート  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルメタクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$  等が挙げられる。

【0038】

又、塩を形成するための化合物としては、第3級アミンの場合においては、塩酸、硫酸、酢酸等を使用し、4級化に用いられる化合物としては、塩化メチル、ジメチル硫酸、ベンジルククロライド、エピクロロヒドリン等を使用する。

【0039】

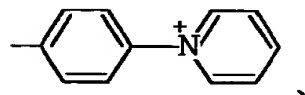
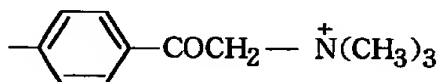
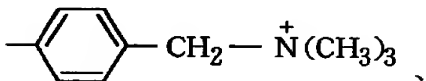
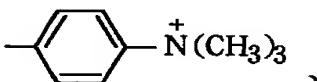
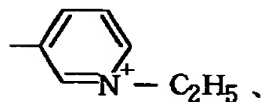
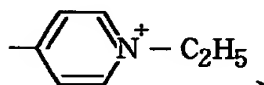
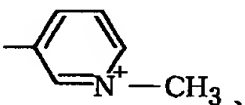
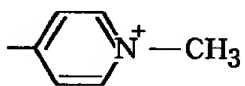
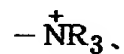
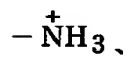
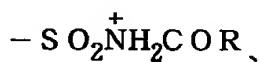
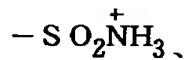
(6) (i) カチオン性親水基を有する顔料、(ii) 顔料微粒子がカチオン性親水基を有する分散剤で分散されている顔料分散体

(i) カチオン性親水基を有する顔料

本発明のインクに使用する顔料としては、従来公知のカーボンブラック、有機顔料が問題なく使用できるが、特に好ましくは、少なくとも一種のカチオン性親水性基がカーボンブラックの表面に直接若しくは他の原子団を会して結合した自己分散型のカーボンブラックを用いる。カチオン性に帯電したカーボンブラック

としては、カーボンブラックの表面に、例えば、下記に示すカチオン性基から選ばれる少なくとも1つが結合しているものが挙げられる。

【0040】



【0041】

但し、上記式中、Rは炭素原子数1～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、置換若しくは未置換のフェニル基、又は、置換若しくは未置換のナフチル基を表わす。

【0042】

ところで、上記したようなカチオン性親水基は、カーボンブラックの表面に直接結合したものでよいし、或いは、他の原子団を、カーボンブラック表面と該親水性基との間に介在させ、該親水性基をカーボンブラック表面に間接的に結合させても良い。ここで他の原子団の具体例としては、例えば、炭素原子数1～12の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、置換若しくは未置換のフェニレン基、置換若しくは未置換のナフチレン基が挙げられる。ここでフェニレン基及びナフチレン基の置換基としては、例えば、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。又、他の原子団と親水性基の組合わせの具体例としては、例えば $-C_2H_4-COOM$ 、 $-Ph-SO_3M$ 、 $-Ph-COOM$ 、等（但し、Mは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表し、Phはフェニル基を表す。）が挙げられる。

【0043】

又、上記に挙げた自己分散型カーボンブラックの中から2種若しくはそれ以上を適宜に選択してインクの色材に用いてもよい。又、インク中の自己分散型カーボンブラックの添加量としては、インク全重量に対して、0.1～15重量%、特に、1～10重量%の範囲とすることが好ましい。この範囲とすることで、自己分散型カーボンブラックは、インク中で十分な分散状態を維持することができる。

【0044】

(ii) 顔料微粒子がカチオン性親水基を有する分散剤で分散されている顔料分散体

又、本態様のインクにおいては、上記したカチオン性親水基を含有する顔料だけでなく、カチオン性基を含有する分散剤で前述した従来公知のカーボンブラック等の顔料を分散させた顔料分散体を使用してもよい。。以下に、この場合に用いるカチオン性親水基を有する顔料分散剤を例示するが、本発明で利用できるカ

チオン性分散剤は、これらに限定されるわけではない。

【0045】

カチオン性分散剤としては、例えば、ビニルモノマーの重合によって得られるものであって、得られる重合体の少なくとも一部を構成するためのモノマーとしてカチオン性モノマーを使用したカチオン性高分子分散剤、或いは、アミン塩型又は第4級アンモニウム塩型陽イオン界面活性剤が挙げられる。

【0046】

この際に使用されるカチオン性モノマーとしては、例えば、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリレート  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルメタクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$  等が挙げられる。

【0047】

第3級アミン型の場合において、塩を形成するための化合物としては、塩酸、硫酸、酢酸等が挙げられ、又、4級化に用いられる化合物として、塩化メチル、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、エピクロロヒドリン等が挙げられる。この中で塩化メチル、ジメチル硫酸等が本発明の第2の発明で使用する顔料分散剤を調製する上で好ましい。以上のような第3級アミンの塩或いは第アンモニウム化合物は、水中ではカチオンとして振るまい、中和された条件では酸性が安定溶解領域である。これらのモノマーの重合体中での含有率は20～60重量%の範囲が好ましい。

【0048】

上記カチオン性高分子分散剤の構成に用いられるその他のモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、長鎖のエチレンオキシド鎖を側鎖に有するアクリル酸エステル等のヒドロキシ基を有するアクリル酸エステル、スチレン系モノマー等の疎水性モノマー類、及びpH7近傍の水に溶解可能な水溶性モノマーとして、アクリルアミド類、ビニルエーテル類、ビニルピロリドン類、ビニルピリジン類、ビニルオキサゾリン類が挙げられる。

【0049】

又、疎水性モノマーとしては、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、アクリロニトリル等の疎水性モノマーが用いられる。共重合によって得られる高分子分散剤中において水溶性モノマーは、共重合体を水溶液中で安定に存在させるために15~35重量%の範囲で用い、且つ、疎水性モノマーは、共重合体の顔料に対する分散効果を高めるために20~40重量%の範囲で用いることが好ましい。

【0050】

このようなカチオン系水溶性高分子を分散剤として使用して顔料を分散する際に、物性面から好ましい顔料としては、等電点が6以上に調節された顔料、或いは顔料を特徴づける単純水分散体のpHが中性或いは塩基性のpHを有するもの、例えば、7以上~10であるような顔料が分散性の点で好ましい。これは顔料とカチオン系水溶性高分子とのイオンの相互作用力が強いと理解されている。以上の如き材料を用いて顔料の微粒子水性分散体を得るには、例えば、カーボンプラックをカチオン分散剤溶液中にてプレミキシング処理を行い、引き続き高ずり速度の分散装置でミリングし、希釈後、粗大粒子を除去するために遠心分離処理を行う。その後、所望のインク処方のための材料を添加し、場合によってはエイジング処理を施す。しかる後、最終的に所望の平均粒径を有する顔料分散体を得るために遠心分離処理を行うことによってカーボンプラックの水性分散体を得ることができる。このようにして作製されるインクの水溶性分散体のpHは、3~7の範囲とするのが好ましい。

【0051】

上記のような構成材料からなる本発明のインクの物性は適宜制御することができるが、インクの粘度は10cps以下、又、インクの表面張力は30～50dyne/cmであることが安定した吐出を得る上で好ましい。

【0052】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を用いて更に具体的に説明する。尚、以下の記載で、部、%とあるものは特に断らない限り重量基準である。

<実施例1>

(実施例1のインク組成)

・カーボンブラック内包アニオン性樹脂粒子	3.0部
・アニオン性自己分散型カーボンブラック粒子	3.0部
・プロピレン尿素	7.5部
・1, 2, 6-ヘキサントリオール	1.0部
・イオン交換水	85.5部

【0053】

<実施例2>

(実施例2のインク組成)

・カーボンブラック内包カチオン性樹脂粒子	2.0部
・カチオン性自己分散型カーボンブラック粒子	4.0部
・プロピレン尿素	7.5部
・プロピレングリコール	1.0部
・イオン交換水	85.5部

【0054】

<実施例3>

(実施例3のインク組成)

・カーボンブラック内包カチオン性樹脂粒子	2.0部
・カチオン性自己分散型カーボンブラック粒子	4.0部
・グリセリン	5.0部
・エチレン尿素	10.0部

・イオン交換水 79.0部

【0055】

<比較例1>

(比較例1のインク組成)

・カーボンブラック内包カチオン性樹脂粒子 2.0部

・カチオン性自己分散型カーボンブラック粒子 4.0部

・ジエチレングリコール 5.0部

・イオン交換水 89.0部

【0056】

<評価>

(間欠吐出安定性評価方法及び評価基準)

上記、実施例1～3、比較例1のインクを用いて、インクジェットヘッドにおける間欠吐出安定性の評価を行った。評価は、Canon製BJF-800を用い、BC-60のBkヘッドで行った。

まず、25℃/50RH%の環境下で、ある一定の吐出休止時間の間隔で縦罫線を印字し、一定の休止時間を設けた後、最初に吐出されて形成される縦罫線を目視にて下記の基準で評価した。表1に、休止時間毎についての評価結果を示した。

【0057】

◎：縦罫線に全く乱れがなく正常に印字できる。

○：縦罫線に若干の乱れが確認されるが、実際の使用上は問題ないレベルである。

×：縦罫線に不吐出や乱れがはっきりと確認され、正常に印字できない。



【0058】

表1：間欠吐出安定性評価結果

	休止時間（秒）			
	5	10	15	20
実施例1	◎	◎	○	○
実施例2	◎	○	○	○
実施例3	◎	◎	◎	○
比較例1	×	×	×	×

【0059】

表1から明らかなように、実施例1～3のインクでは一定の吐出休止時間後にも、正常なインク吐出ができ、これらのインクが間欠吐出安定性に優れてていることを確認できた。

【0060】

（インク再溶解性評価方法及び評価基準）

上記、実施例1～3、比較例1のインクを用いて、蒸発インクの再溶解性の評価を行った。評価は、各試験インク5.0gをガラスシャーレにて、60℃で15時間蒸発させる。次に、その蒸発後の増粘したインクに新たな各試験インクを2.5g添加し、1時間室温で放置する。そして、1時間後の各インクの様子を目視にて確認した。

【0061】

表2：インク再溶解性評価結果

	シャーレの状態
実施例1	増粘物は残っていない。
実施例2	増粘物は残っていない。
実施例3	増粘物は残っていない。
比較例1	増粘物が残っている。

【0062】

表 2 から明らかなように、実施例 1 ～ 3 のインクではシャーレに増粘物が残っておらず、これらのインクが蒸発インクの再溶解性に優れてたものであることが確認できた。

【0063】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、高い画像濃度と、優れた耐擦過性、耐水性、耐マーカ性具备了画像を与え、且つ、インクジェット記録に用いたときの記録ヘッドからの間欠吐出安定性にも優れ、更に、インクジェットヘッドにおける吐出口面へのインクの増粘物の付着による、印字よれ、吐出不良の発生を防ぐことが可能なインクが提供される。

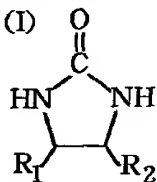
【書類名】 要約書

【要約】

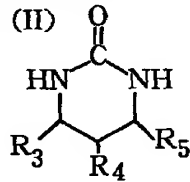
【課題】 高品位画像を与え、インクジェット記録ヘッドからの間欠吐出安定性に優れ、吐出口面へのインクの増粘物の付着による印字よれ、吐出不良の発生を防ぐことのできるインクジェット用インクの提供。

【解決手段】 着色剤を内包する着色剤内包樹脂微粒子と顔料微粒子とを含有し、少なくとも一般式 (I) で表される化合物若しくは一般式 (II) で表される化合物と多価アルコールとを含む水性インクジェット用インク組成物。

一般式 (I)



一般式 (II)



(R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>は各々、独立してH、CH<sub>3</sub>及びC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>のいずれかである)

【選択図】 なし

出 願 入 履 歴 情 報

識別番号 {000001007}

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
氏 名 キヤノン株式会社